



STUDI PENDAHULUAN KOMPUTASI SEMI EMPIRIK SENYAWA OPTIK NON LINIER

Nenden Fauziah

Prodi Farmasi FMIPA Universitas Garut

Nefal11store@gmail.com

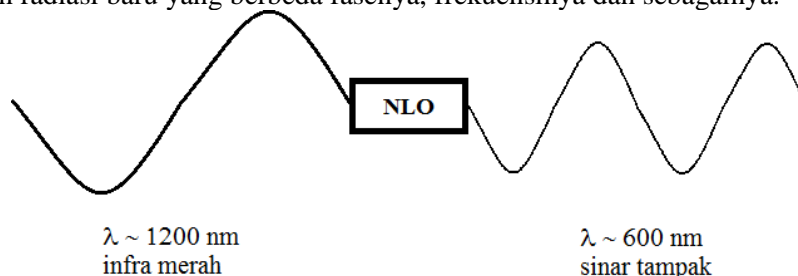
Abstrak

Senyawa optik non linier merupakan senyawa yang dapat mengubah frekuensi, fase, dan besaran lain dari gelombang yang melewatinya. Sebagai contoh, sinar laser ruby yang dilewatkan pada material optik nonlinier dapat berubah menjadi sinar ultra ungu. Sifat ini sangat penting terutama sejak digunakannya cahaya untuk pemrosesan dan penyimpanan data. Senyawa organik dengan elektron π terkonjugasi diidentifikasi sebagai struktur yang dapat menyediakan kenonlinieran optik yang besar. Tujuan penelitian ini adalah mengkaji senyawa optik nonlinier dengan menggunakan metode semiempirik untuk mengusulkan penjelasan awal terhadap perilaku optik nonlinier. Metode extended Huckel digunakan untuk pengkajian awal sifat senyawa optik nonlinier. Usulan cara peramalan sifat optik nonlinier dengan besaran alternasi panjang ikatan dari Hohan Lee, dkk juga dikaji dalam penelitian ini. Hasil komputasi menunjukkan kesesuaian secara kualitatif terhadap hasil percobaan dan terhadap pola struktur. Dalam batas – batas tertentu, besaran alternasi panjang ikatan dapat menunjukkan sifat optik nonlinier.

Kata kunci : Senyawa Optik Non Linier, Komputasi, Semi Empirik

1. Pendahuluan

Optik nonlinier difokuskan pada interaksi radiasi elektromagnetik dengan beragam media untuk menghasilkan radiasi baru yang berbeda fasenya, frekuensinya dan sebagainya.



Material optik nonlinier orde dua sekarang banyak digunakan dalam industri telekomunikasi, pemrosesan informasi optik dan sensor. Saat ini laser semikonduktor yang memancarkan gelombang elektromagnet pada daerah dekat infra merah yaitu pada 780 nm digunakan untuk menulis dan membaca informasi. Dalam telekomunikasi cara yang paling efisien untuk mentransmisi data adalah dengan menggunakan radiasi sinar infra merah, tetapi pendeteksiannya

tidak efisien. Sebaliknya sinar tampak lebih mudah dideteksi, tetapi tidak efisien dalam mentransfer data. Penggunaan material optik nonlinier yang dapat mengubah radiasi infra merah ke radiasi sinar tampak dengan pengalihan frekuensi, memudahkan pendeteksian sinyal.

Molekul organik dan anorganik keduanya dapat menunjukkan sifat optik nonlinier. Material organik, seperti Kristal organik dan polimer, menawarkan sifat fisik dan optik nonlinier yang lebih baik, seperti respon waktunya yang sangat cepat, tetapan dielektrik lebih rendah, lebih mudah diproses dan ketahanan yang baik terhadap gangguan optik dibandingkan material anorganik. Kemudahan modifikasi struktur molekul organik memberi kemudahan pada aplikasi yang diinginkan. Sifat optik suatu material tergantung pada kerapatan elektron, kebolehan polarisasi molekul dan struktur kimianya sendiri, karena sifat makroskopik senyawa tergantung pada struktur kimia molekul pembentukannya.

Penelitian yang dilakukan oleh Alheim, dkk menunjukkan bahwa polimer organik terpolarisasi memiliki koefisien elektro optik (r_{33}) yang melebihi kristal anorganik, seperti lithium niobat, dengan r_{33} sebesar 30,8 pm/V dan panjang gelombang telekomunikasi 1,3 dan 1,5 μm , dan ini telah mendorong ke arah pengembangan kromofor nonlinier tinggi. Dalam polimer polar, koefisien elektro optik proporsional dengan $\mu\beta$, produk scalar dari momen dipol dan hiperpolarizabilitas pertama.

Mekanika kuantum pertama yang digunakan untuk mempelajari hubungan struktur dengan sifat optik nonlinier adalah AM-1 Hamiltonian, ada juga yang menggunakan *ab initio*, teori medan reaksi self consistent diperluas. Penerapan metode *ab initio* untuk molekul besar sangat sulit, sehingga diupayakan penelitian tentang hubungan struktur dan sifat optik nonlinier dengan menggunakan metode semiempirik.

Penelitian ini bertujuan untuk mengusulkan penjelasan awal terhadap perilaku optik nonlinier beberapa senyawa organik. Untuk mencapai tujuan ini pada tahap awal dilakukan pemilihan metode komputasi berdasarkan kajian terhadap struktur umum senyawa optik nonlinier dan komputasi sifat – sifat senyawa tersebut. Metode yang dipilih selanjutnya digunakan untuk menghitung berbagai sifat senyawa optik nonlinier. Dari data – data tersebut diharapkan dapat diperoleh penjelasan awal terhadap perilaku optik nonlinier. Perhitungan pada tingkat teori yang lebih tinggi akan pula dilakukan sebagai perbandingan terhadap komputasi yang dilakukan. Studi ini juga bertujuan untuk mengkaji pembahasan sifat optik nonlinier senyawa berdasarkan nilai BLA (*Bond Length Alternation*) yang diajukan oleh Hohan Lee, dkk.

2. Metode Penelitian

Penelitian ini dilakukan tanpa menggunakan bahan kimia ataupun perangkat laboratorium lainnya, tapi menggunakan komputer untuk menjalankan program komputasi. Komputer yang digunakan berupa komputer prosesor tunggal intel Pentium IV, 1700 MHz dan komputer prosesor ganda Pentium III 800 MHz dengan RAM 256 MB. Program komputer yang digunakan dalam penelitian adalah ChemOffice, Hyperchem. Icon Edit 2000 dan Gaussian 9.4.

Studi tentang senyawa optik nonlinier ini terdiri dari studi literature dan komputasi berbagai sifat yang berkaitan dengan sifat optiknya. Hasil studi literatur diperoleh struktur senyawa yang memiliki sifat nonlinier optik dan data besaran hasil eksperimen penelitian lain. Struktur senyawa dijadikan bahan pertimbangan awal pemilihan beberapa metode yang mungkin digunakan untuk melakukan komputasi terhadap senyawa tersebut.

Untuk melakukan komputasi, struktur senyawa yang sudah diperoleh melalui studi literatur dibuat strukturnya melalui program ChemOffice, dan kemudian dioptimasi melalui beberapa metode. Optimasi dilakukan dengan menggunakan MM+ pada program chemOffice dan AM1 pada program hyperchem sehingga diperoleh struktur yang diasumsikan merupakan struktur dengan energy terendah atau yang paling stabil.

Hasil optimasi diperoleh koordinat struktur, yang dijadikan data input untuk komputasi dengan metode yang dipilih. Program komputasi yang digunakan adalah ICON – EDIT 2000 dan hyperchem. Dari perhitungan tersebut dilakukan penentuan selisih energy HOMO dan LUMO, yang dijadikan acuan untuk pemilihan metode semi- empiris yang digunakan.

Data hasil komputasi harus diuji kebenarannya sebelum dilakukan interpretasi data. Pengujian dilakukan dengan menghitung kerapatan elektron yang hasilnya harus sama dengan jumlah elektron π nya. Selain itu hasil normalisasi harus bernilai satu, jika tidak maka struktur harus dinormalisasi dan dikaji ulang.

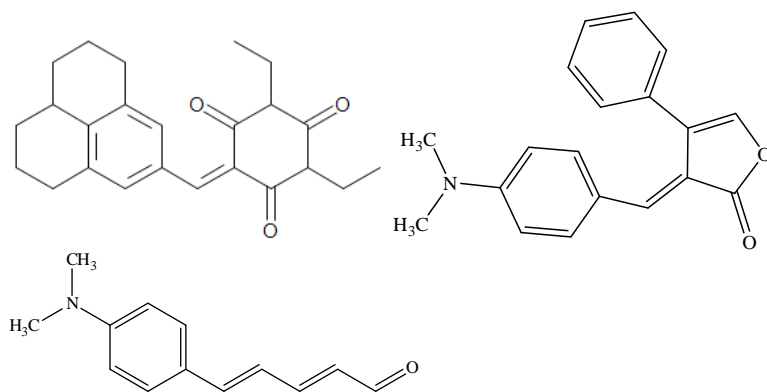
Selain perhitungan dengan metode semi empiris dilakukan komputasi dengan metode yang lebih teliti, yaitu dengan metode ab initio, dan data input koordinat hasil optimasi, yang kemudian dioptimasi ulang dengan menggunakan metode komputasi HF. Hasil komputasi dijadikan sebagai koreksi terhadap hasil perhitungan pada metode semi empirik.

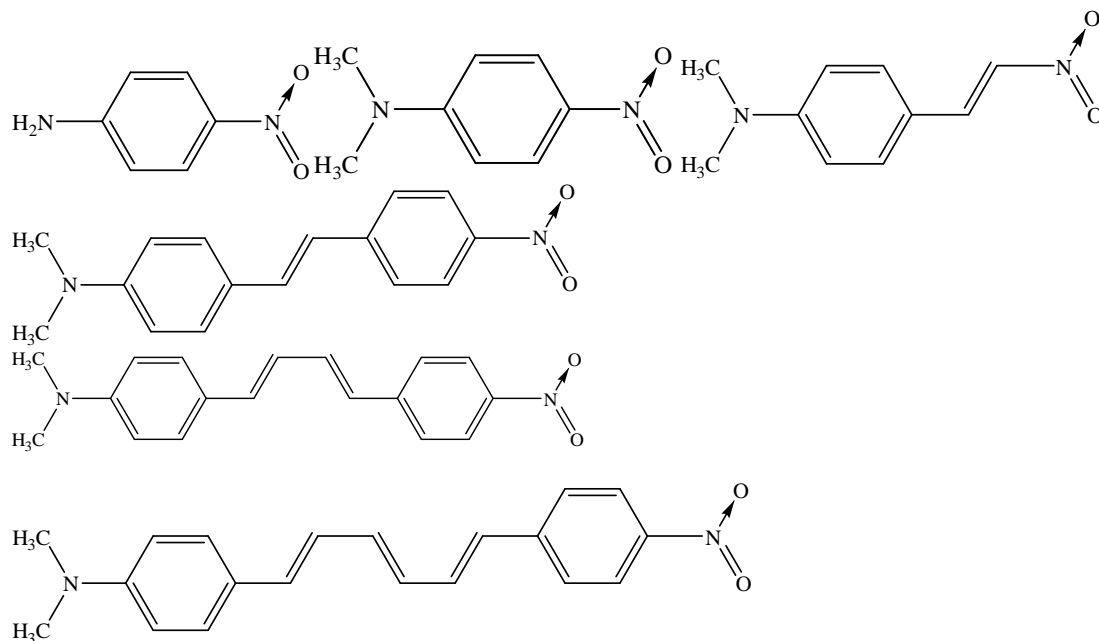
Hasil komputasi yang diperoleh berupa kebolehpolaran, momen dipol, dan panjang ikatan alternasi dijadikan titik tolak penjelasan perilaku optik nonlinier sehingga diperoleh penjelasan teori yang dapat menjelaskan penyebab timbulnya sifat tersebut.

3. Hasil Penelitian

3.1 Struktur Senyawa Optik Non linier

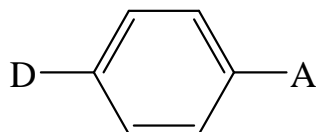
Struktur senyawa organik yang memiliki sifat optik non linier adalah sebagai berikut :





Gambar 1. Contoh struktur Senyawa organik dengan sifat optik nonlinier

Hasil studi literature dari senyawa organik yang memiliki sifat optik non linier, semuanya memiliki struktur berikatan rangkap terkonjugasi. Dan umumnya memiliki pola :



Gambar 2. Struktur umum senyawa optik nonlinier, D adalah donor dan A adalah akseptor

D adalah Donor, merupakan gugus pendorong elektron seperti $(CH_3)_3N-$, H_2N- , dan lain lain. Sedangkan A adalah akseptor, merupakan penarik elektron yang dapat berupa gugus nitro atau aldehyd. Molekul terkonjugasi memiliki sifat optik nonlinier yang besar karena sumbangan dari delokalisasi elektron π . Pada delokalisasinya, elektron π harus diperlakukan sebagai keseluruhan system. Apalagi dengan terdapatnya donor dan akseptor yang menambah delokalisasi awan elektronnya. Senyawa organik memiliki sifat optik non linier dibandingkan senyawa anorganik karena elektron yang bergerak sepanjang rantai konjugasi memiliki massa yang jauh lebih ringan dibandingkan ion pada senyawa anorganik.

3.2 Pemilihan Metode Komputasi

Dengan alasan lama dan mahalnya metode ab initio, maka dipilih metode yang lebih sederhana dan murah, yaitu mekanika molekul dan semi empirik.

Tabel 3.1: Perbandingan data awal komputasi Metode Mekanika Molekul dan Semi Empirik

Parameter	Mekanika Molekul		Semi - empirik	
	Struktur 1	Struktur 2	Struktur 1	Struktur 2
Energi HOMO - LUMO	-	-	2,04715	1,91829
Momen dipol	-	-	61,35	69,32
Keboleh polaran	-	-	24,3	27,8

BLA	0,0245	0,0233	0,01216	0,01163
-----	--------	--------	---------	---------

Berdasarkan kurangnya data yang bias diperoleh dengan menggunakan metode tersebut, terlebih dengan adanya data yang tidak sesuai harapan pada nilai BLA yang seharusnya berbanding terbalik dengan nilai polarisasi, maka metode yang dipilih adalah metode semi – empiric.

Berdasarkan bentuk struktur senyawa optik non linier maka dipilih komputasi semi-empirik, yang umum digunakan untuk mengkaji senyawa dengan struktur ikatan rangkap terkonjugasi. Metode yang dipilih adalah metode Huckel atau leboh spesifiknya metode extended Huckel dengan pertimbangan adanya pengaruh donor dan akseptor, adanya heteroatom pada rantai konjugas, pengaruh elektron σ serta atom-atom yang tidak berikatan langsung.

Asumsi metode ini dengan meihat bahwa elektron terdelokalisasi Antara donor dan akseptor, seperti elektron yang bergerak dalam sumur potensial.

3.3 Optimasi Struktur dan Penentuan Selisih Energi

Optimasi struktur dengan menggunakan program hyperchem, metode semi-empirik AM1, menghasilkan informasi koordinat struktur dalam keadaan energi terendah, dan hasil komputasi dengan ICON Edit dengan input koordinat hasil optimasi menunjukkan struktur yang paling mendekati keadaan sebenarnya. Hasil komputasi menunjukkan tingkat – tingkat energi pengisian orbital HOMO dan LUMO, dengan asumsi selisih antara tingkat – tingkat tersebut sebagai energi yang diperlukan elektron untuk tereksitasi pada tingkat energy yang lebih tinggi ketika ada cahaya yang mengenai molekul. Perbandingan hasil komputasi dengan data eksperimen ditunjukkan pada tabel 3.2

Tabel 3.2

No	ΔE (komputasi)	Data Eksperimen(EFISH)	
		$\lambda(\text{maks})$	ΔE
1.	2,047150	412	3,011646
2.	1,918290	434	2,858982
3.	2,206720	360	3,446662
4.	1,220000	590	2,103048
5.	2,313900	430	2,885570
6.	2,171720	442	2,807236
7.	2,104440	458	2,709167
8.	1,950070	462	2,685711
9.	2,049200	478	2,595812
10.	1,777700	530	2,341129

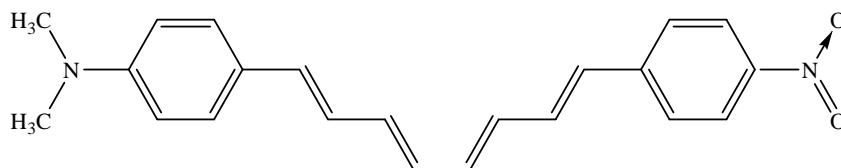
Pada perbandingan hasil komputasi dengan data eksperimen tampak bahwa $\lambda(\text{maks})$ senyawa dengan struktur 1,2,3 dan 4, memiliki urutan energi $3>1>2>4$, hasil komputasi menunjukkan hal yang serupa, dan untuk beberapa senyawa yang lainnya juga memiliki perbandingan yang selaras, sehingga penggunaan metode ini dimungkinkan untuk analisis secara kualitatif, tidak secara kuantitatif. Analisis kuantitatif memerlukan metode yang lebih teliti, sehingga diperlukan data penunjang melalui data penunjang melalui komputasi ab initio, untuk memperoleh nilai koreksi.

3.4 Kebolehpolaran dan Alternasi Panjang Ikatan

Hasil komputasi menunjukkan data sebagai berikut :

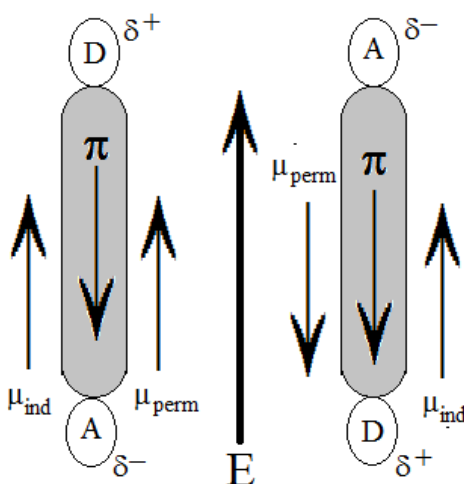
No	Alternasi Panjang Ikatan Å	Momen dipol D	Kebolehpolaran Å ³	Energi HOMO-LUMO
1.	0,030900	3,547	17,30	2,480000
2.	0,065625	6,849	20,80	2,351940
3.	0,048300	10,330	30,40	2,313900
4.	0,046572	17,070	33,90	2,171720
5.	0,045158	19,750	37,40	2,104440
6.	0,043320	22,350	40,90	1,950070
7.	0,051200	32,860	42,92	1,551000
8.	0,047650	39,540	46,39	1,257400
9.	0,054205	46,490	49,87	1,168100
10.	0,054938	53,870	53,35	1,027000

Efek optik nonlinier merupakan manifestasi langsung polarisasi nonlinier dari material, sehingga senyawa yang memiliki kebolehpolaran besar akan memiliki sifat optik nonlinier yang besar juga, tampak struktur no 10 memiliki kebolehpolaran terbesar, diantara struktur dengan donor dan akseptor yang sama.



Gambar 3. Struktur senyawa optik nonlinier struktur 10

Struktur 10 memiliki rantai konjugasi yang paling panjang, hal ini dimungkinkan untuk memiliki sifat optik nonlinier yang besar, karena semakin panjang rantai yang terkonjugasi di Antara donor dan akseptor, maka senyawa tersebut akan semakin mudah untuk terkutubkan, yang artinya mudah untuk dipolarisasi. Apalagi dengan adanya pengaruh medan induksi eksternal.



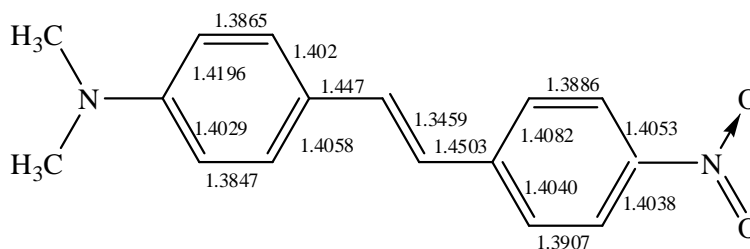
Gambar 4. Polarisasi induksi listrik dari donor ke akseptor atau sebaliknya

Ketika medan listrik berinteraksi dengan distribusi muatan dalam system, menghasilkan gaya ($F = qE$, dimana q adalah muatan), yang menyebabkan pemindahan kerapatan elektron. Pemindahan pusat kerapatan elektron ini jauh dari kerangka inti menyebabkan pemisahan muatan positif dan negatif dalam polarisasi induksi.

Penurunan panjang rantai konjugasi menurunkan kebolehpolaran secara konsisten seperti yang tampak pada struktur 9,8,7,6 dan 5 yang memiliki gugus donor dan akseptor yang sama dengan struktur 10. Dari sini tampak elongasi pada rantai poliena tanpa perubahan gugus ujung menghasilkan peningkatan dalam kenonlinieran, karena meningkatnya jumlah elektron π dalam sistem.

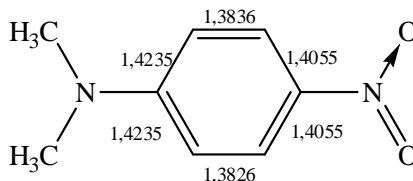
Selain karena factor panjangnya rantai, nilai polarisasi besar diperoleh karena pada molekul mengandung substituen yang membuat keadaan resonansi transfer muatan terendah, yaitu molekul dengan gugus penarik elektron kuat seperti konjugasi nitro dan gugus pendonor elektron kuat seperti $(CH_3)_2N-$. Donor dan akseptor yang kuat, dengan kombinasi optimal kekuatan donor dan akseptor rantai yang ada akan memaksimumkan kebolehpolaran, yang berarti akan memberikan kenonlinieran besar.

Polarisasi keadaan dasar dihubungkan dengan parameter geometris, panjang ikatan alternasi (BLA), yang perbedaan antara panjang rata – rata ikatan, pada ikatan C – C tunggal dan rangkap (yaitu panjang alternasi) dalam poliena tersubstitusi oleh donor dan akseptor, begitu juga dengan panjang ikatan tunggalnya.



Gambar 5. Panjang ikatan Antara C – C terkonjugasi senyawa optik nonlinier struktur 7

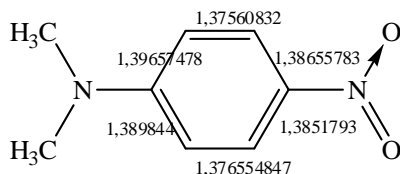
Elektron akan lebih mudah bergerak dari arah yang kaya elektron (donor) terhadap yang kekurangan elektron (akseptor). Senyawa mengalami konjugasi secara tidak merata atau terdelokalisasi sehingga memiliki jarak ikatan yang berbeda, akan memiliki panjang ikatan alternasi yang kecil jika konjugasinya semakin baik. Jika panjang ikatan alternasi mengecil maka momen dipol akan membesar seperti pada table 3, yang menunjukkan semakin mendekat pada muatan terpisah.



Gambar 6. Panjang ikatan C – C terkonjugasi pada struktur no.5

Struktur 10, jika dibandingkan dengan deretan senyawa yang memiliki gugus akseptor dan donor yang sama, maka struktur no.10 memiliki nilai BLA yang terkecil dibanding dengan struktur 9,8,7,6, pengecualian terjadi pada struktur no 5, dimana no 5 memiliki gugus donor dan akseptor

yang sama, tetapi panjang rantai yang diapit berbentuk benzene saja, yang memiliki konjugasi yang sangat baik sehingga perbedaan panjang ikatan Antara ikatan tunggal dan rangkap sangat kecil, hal ini diperkuat dengan data nilai BLA yang lebih kecil yaitu sebesar 0,013468 Å



Gambar 7. Panjang ikatan C – C terkonjugasi pada struktur 5 hasil komputasi ab initio

Hal serupa terjadi pada deretan senyawa dengan serupa yang memiliki nilai BLA dan selisih energi HOMO – LUMO yang mengecil seiring dengan penambahan panjang rantai. Tampak bahwa fungsi kenaikan polarisasi sebagai fungsi penurunan panjang ikatan alternasi (BLA). Sehingga dapat dikatakan bahwa kenaikan sifat optik nonlinier berbanding terbalik dengan BLA.

Semua senyawa yang diukur memiliki nilai BLA 0,11 Å, tetapi bernilai positif, ini menunjukkan bahwa struktur cenderung merupakan senyawa optik nonlinier dengan bentuk resonansi mendekati muatan terpisah. Dengan ketentuan BLA dihitung dari arah donor ke akseptor.

Pada gambar 6, tampak bahwa penurunan nilai BLA berbanding lurus dengan perbedaan tingkat energi atau gap energy, sehingga sifat polarisasi dan juga sifat optik nonlinier akan berbanding terbalik dengan selisih energy tersebut. Begitu pula data hasil komputasi menunjukkan hal serupa, pengecualian terjadi pada struktur 4, dimana senyawa tersebut memiliki selisih energy yang bahkan lebih kecil dari struktur 10, yang memiliki sifat kebolehpolaran lebih besar, dan peran posisi N disini memegang asset terhadap kelainan sifat yang ditunjukkan tersebut.

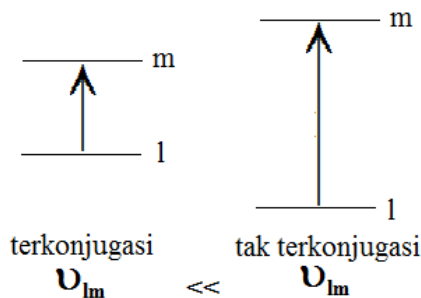
Perubahan momen dipol pada senyawa optik nonlinier berbanding lurus dengan kebolehpolaran dan berbanding terbalik dengan BLA senyawa tersebut. Hal ini disebabkan adanya pemindahan kerapatan muatan pada senyawa. Hasil komputasi menunjukkan senyawa optik nonlinier dapat dikarakterisasi sebagai senyawa yang memiliki nilai BLA positif dan memiliki nilai di bawah BLA poliena yaitu 0,11 Å. Hasil komputasi dengan metode ab initio menunjukkan selisih sebesar 38,04 % pada penentuan BLA dan 17,97 % untuk penentuan momen dipol.

3.5 Penjelasan awal terhadap perilaku Optik Nonlinier

Data eksperimen dan komputasi menunjukkan senyawa memiliki selisih tingkat energi HOMO dan LUMO yang kecil, sehingga untuk kajian senyawa optik nonlinier ini diusulkan pembahasan menggunakan teori Einstein. Dari teori Einstein diperoleh persamaan :

$$A_{ml} = \frac{8\pi h v_{lm}^3}{c^3} B_{lm}$$

Dari persamaan tampak bahwa frekuensi memiliki pengaruh sangat besar (v^3), sehingga untuk senyawa terkonjugasi dengan energy yang kecil akan memiliki frekuensi kecil.

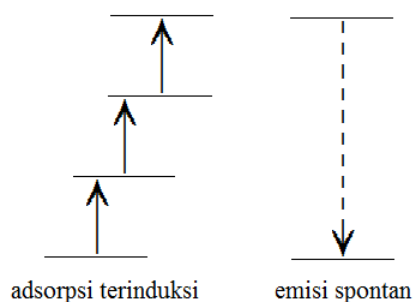


Gambar 8. Perbedaan jarak tingkat – tingkat energy senyawa terkonjugasi dan tak terkonjugasi

Waktu hidup dinyatakan dalam persamaan :

$$\tau = \frac{1}{A_{ml}}$$

Karena v_{lm} untuk senyawa yang terkonjugasi sangat kecil maka waktu hidup τ sangat lama, sinar teradsorpsi belum sempat teremisi ketika sinar dengan frekuensi yang sama masuk mengakibatkan pemindahan elektron pada tingkat energi yang lebih tinggi, dan berlangsung terus sampai sinar yang pertama kali masuk waktu hidupnya habis. Emisi spontan terjadi sekaligus untuk keseluruhan frekuensi cahaya, sehingga cahaya yang diemisi bukan lagi cahaya pada frekuensi yang sama tapi frekuensi gabungan yang lebih besar dari frekuensi semula.



Gambar 9. Proses perubahan sinar akibat adsorpsi terinduksi yang terjadi secara berkesinambungan

Besar kemungkinan teori ini dapat dipakai sebagai penjelasan kenapa material optik nonlinier dapat mengubah cahaya yang masuk dengan frekuensi yang dihasilkan lebih tinggi dari frekuensi yang dimasukkan.

Pada studi ini, hukum kekekalan energi tetap berlaku, karena frekuensi atau energi yang dihasilkan setelah melewati material optik nonlinier dengan nilai dua kali lipat dari frekuensi dan energi semula, berasal dari dua foton serupa, yang meradiasi elektron yang sama dua kali, sehingga naik pada tingkat energi di atasnya dan teremisi spontan.

4. Kesimpulan

Senyawa organik yang memiliki sifat optik nonlinier memiliki struktur ikatan rangkap terkonjugasi, dengan sifat nonlinier optik yang semakin jelas dengan semakin panjangnya rantai konjugasi yang terletak di Antara gugus yang kaya akan elektron, yang berfungsi sebagai donor dan akseptor yang kekurangan elektron. Senyawa organik dengan elektron π terkonjugasi

diidentifikasi sebagai struktur yang dapat menyediakan kenonlinieran optik yang besar. Awan elektron π lebih mudah dipolarisasi.

Senyawa optik nonlinier dicirikan oleh kebolehpolarannya yang tinggi, panjang ikatan alternasi (BLA) yang bernilai positif dan bernilai kecil, juga memiliki selisih energy HOMO-LUMO yang kecil yang memungkinkan terjadinya peningkatan frekuensi atau perubahan frekuensi akibat waktu hidupnya yang lama. Fenomena ini dapat dijelaskan secara teoritis menggunakan teori Einstein.

Secara kualitatif terdapat korelasi antara panjang gelombang maksimum hasil percobaan dengan E_{comp} terutama untuk pola struktur yang mirip. Presentase kesalahan pada perhitungan semi-empirik berkisar pada 28%.

5. Daftar Pustaka

1. Ahlheim, M. Barzoukas, M. Bedworth, P.V. Blanchard-Desce, M. Forth, A. Hu, Z. Y. Marder, S.R. Perry, J.W. Runser, C. Staehelin, M. Zysset, B. *Science*, 271, 335(1996)
2. Barrow, G. M., Physical Chemistry 6th edition, The Mc. Graw – Hill Company, Inc, New York (1996)
3. Biblitz, G.U., Ortiz, R., Runser, C., Fort, A., Barzoukas, M., Marder, S.R., Boxer, S.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 119,2311(1997)
4. Calzaferri, G., Rytz, R., Brändle, M., Brühwiler, D., Glaus, S. ICONEDiT, Extended Hückel Molecular Orbital and Transition Dipole Moment Calculations; <http://iacrs1.unibe.ch,2000>
5. Carrol, D.G. dan McGlynn, P., *J. Chem.Phys*,45,(1996)
6. Champagne, B., Perpète, E.A., Van Gisbern, S.J.A., Baerands, E.J., Snijers, C.S. Levine, B.F., Bethea, C.G., *J. Chem. Phys.*, 63,2668(1975)
7. Chen, G., Mukamel, S., *J phys Chem*,100,11080(1996)
8. Chen, T.A. Jen, A.K.Y., Chai, Y.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 117,7295(1995)
9. Dirk, C.W. Herndon, W.C., Cervantelsee, F., Selnau, H., Martinez, S., Kalameghan, P., Tan A., Campos, G., Velez, J.Zyss, M., Ledoux, I., Cheng, L.T., *J Am. Chem Soc.*, 117,2214(1995)
10. Foresman, J.B., Frisch,Æ.,Exploring Chemistry with Electronic Structure Method, 2thed. Gaussian,Inc.Pittsburg, PA(1990)
11. Goodman, J.M., Chemical Application of Molecular Modeling, The Royal Society of Chemistry, 1998,UK
12. Gregory, P., High Technology Applications of Organik Colorants, Plenum Press, New York (1991).

13. Hoffman, R.J., J. Chem. Phys., 39,1397(1963)
14. Jensen, F., Introduction to Computational Chemistry, Jonh Wiley and sons Ltd. England(1999)
15. Lee, H., An, S.Y., Cho, M., J Phys Chem. B,103,(1999)
16. Lee, W.H., Lee, H. Kim, J.A. Choi, J.H. Cho, M. Jeon, S.J. Cho B.R., J. Am. Chem. Soc, 123,10658(2001)
17. Levine, I.N., Quantum Chemistry 4th edition, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey(1991)
18. Lindolm E & Li, J., J.Phys Chem,92,1731(1998)
19. Liphardt, M., Goonesekera, A., Jones, B.E., Ducharme, S.,Takacs, J.M., Lei Zhang, Science,263,367(1994)
20. Locknar, S.A. Peteanu, L.A., Shui, Z., J.Phys Chem, 103,2197(1999)
21. Marder, S.R. Cheng, L.T. Tienmann, B.G. Friedli, A.C. Blanchard-Desce, M. Perry, J.W. Skindhoj, J. Science, 263,511(1994)
22. Marder, S.R. Torruelas, W.E. Blanchard-Desce, M. Ricci, V. Stegeman, G.I. Gilmour, S. Bredas, J.L., Li, J., Bublit, G.U. Boxer, S.G., Science, 276,511(1994)
23. Nassau, K., The Physics and Chemistry of Color, the Fifteen Causes of Color, John Wiley & Sons, Canada(1999)
24. Oudar, J.L. Bethea, J.Chem. Phys, 67,446(1997)
25. Smith, H., Chemistry of Advance Material, John Wiley & Sons, New York(1998)
26. Streitwieser, Jr. A., Molecular Orbital Theory for Organik Chemistry, John Wiley & Sons, New York(1961)
27. Ubachs, W. Laser Centre Vrije Universant Amsterdam, Departement of Physycs and Astronomy, Amsterdam(2001)